第七章　除草劑之劑型配方

陳家鐘
朝陽科技大學應用化學系

一、前言

全世界主要的農耕作業大都依賴化學農藥，使農作物提高產量，達到日益增加的需要，現今消費者也繼續追求更多樣化及更高品質的農產品。多年以來，粉劑與乳劑類型之農藥就一直被使用來保護農作物，以避免雜草、害蟲與疾病的感染。從 1940 年代起，大型化學企業開始努力研發許多新的農藥，以提高農作物產量及品質，並將這些農藥引進國際市場。

農藥劑型的研發技術，也要因應農藥多樣化的化學物理性質而發展出不同的劑型，並使用各種不同的添加物與製造技術。例如：水溶性主成份可製作成液體或粉劑，油溶性的液體主成份則通常製作成以有機溶劑為載體的乳劑，不易溶於水以及有機溶劑的主成份則通常製成水懸粉劑、可濕性粉劑或水分散性粒劑等(Van Valkenburg 1973)。於 1980 至 1990 年，由於主管當局與消費者的要求，農藥業者必須將農藥劑型製造得更安全方便，而且要達到提高藥效、降低用藥量、對於非目標生物的毒性降低、以及符合環境安全的要求。

到目前為止，施用農藥的方法大部份是利用噴灑的方式，通常以水做為載體，但是偶而會用油當作載體。也有一些劑型是直接施用在土壤上或植物種子上，種子處理劑是防護種子在儲存期時的病、蟲、鼠害，有一些國家因為這樣的病蟲鼠害，而使農作物的收成率減少 30-40%左右。

農藥主成份包含的化學藥物範圍很廣，每一種都有其特殊的物化特性和作用機制，農藥主要的類別可分為除草劑、殺蟲劑、殺菌劑、植物生長調節劑、殺螺劑、與殺鼠劑等。經過長期的研究，人們已大多了解各種農藥的作用機制，以及劑型配方對藥效的影響(Chow *et al.* 1989)。

一個好的農藥原體需要有適當的劑型配方來配合，才能達到藥效及對農作物、農夫、非目標生物與環境的安全性。最早期的農藥劑型是簡單的粉劑、粒劑、水溶液和乳劑，自 1970 年代以來，就開始發展出較複雜的劑型配方，在這些新劑型中，加入了高效能的界面活性劑和其他添加物，人們也利用膠體及界面化學的原理，用以改善劑型的穩定性與藥效，現今的製程技術更能將固體農藥磨至較小的粒徑，以使其劑型得到較好的穩定性。

劑型配方最主要的目標如下：方便性、安全性以及高藥效。為了達到這些目標，進行農藥的劑型配方研究時，須注意下列的因素：(1)成品之物理化學性質、(2)主成份之生物活性及作用機制、(3)成品之使用方法、(4)成品之安全性、(5)製造成本、及(6)市場之需求。一旦考量上述幾個因素後，就可決定該農藥應採取的劑型種類、添加物與界面活性劑，所製成的成品的穩定儲存期最少應在兩年以上，而且在不同氣候狀況下皆須保持穩定。

目前最普遍使用的劑型仍然是水溶液(針對水溶性原體)、乳劑(針對油溶性原體)和可濕性粉劑或水懸粉劑(針對非水溶性與油溶性的固體原體)，而可以直接灑用的粒劑和種子處理藥劑也已經使用多年。近年來因為使用者與環境的安全考量，已經使得劑型配方的發展更加多樣化，1984 年 GIFAP（於 1996 年 GIFAP 被重新命名為 GCPF）對劑型的命名所訂出的國際編碼如下：粒劑 GR，水溶液 SL，乳劑 EC，可濕性粉劑 WP，水懸粉劑 SC，水基乳劑 EW，濃懸乳劑 SE，微乳劑 ME，水分散性粒劑 WG，微膠囊劑 CS，種子處理劑 DS、WS、LS、FS。

二、傳統劑型

(一)粒劑

粒劑通常是不必加水、直接灑到土壤中使用，萌前除草劑與施用於土壤中的殺蟲劑就常是這種劑型。主成分的濃度通常在 1-40%之間，顆粒的尺寸在 250-1,000 微米之間，粒劑的要求是不會結塊、不含粉塵、自由流動、而且在土壤中能夠崩解放出主成份。

粒劑的製作通常是以一個砂子顆粒為載體，利用黏著劑(PVP)將農藥粉末黏於載體表面而成，有時候也可以將主成分溶解在溶劑中再噴於顆粒載體表面而製成粒劑，樹脂或聚合物可以用來噴灑在粒劑上面以控制主成分的釋放速率。吸附載體的材料通常為礦物類或植物類，詳見表 1。

表 1. 粒劑載體的分類。

種類	範例
矽酸鹽類	厄帖普石、蒙特土、高嶺土、滑石粉、雲母、蛭石
碳酸鹽類	方解石、白雲石
合成類	鈣矽酸鹽、沉澱矽酸鹽、煙燻矽酸鹽
植物類	玉米心、穀粒、稻殼、大豆、核桃殼、大豆殼、椰子殼
其他	浮石

載體的吸附能力是依照各載體的晶體結構和有效表面積而定，各種載體分別有不同的吸附力(表 2)。

表 2. 粒劑載體的吸附能力。

載體	吸附力（$g\ 100g^{-1}$）
矽酸鹽	200
厄帖普石	100
蒙特土	23-70
高嶺土	20-54
滑石	20-40
碳酸鈣	5-18
玉米心	60-80
核桃殼	20-40

(二)溶液

所有劑型之中最容易製作的是溶液，溶液成品只要加水稀釋就可以噴灑

使用，但是主成分必須是水溶性而且不易水解。通常，溶液劑型會包含非離子性界面活性劑來幫助主成分在葉面上的濕潤。一般而言，溶液劑型都很穩定，很少有儲存不良的問題，但是偶而會在加水稀釋後產生沉澱現象，也可能發生腐蝕容器及噴灑器的情況。典型的溶液劑型配方如下：

主成分------------------------------------20-50%
濕潤劑------------------------------------ 3-10%
抗凍劑------------------------------------ 5-10%
水、水溶性溶劑 ------- 加滿至比例達 100%

壬烷基酚(nonylphenol group)與乙烷氧基(oxyethylene group)所製成的非離子界面活性劑，通常可另外加入噴灑水中，以增強濕潤作用與藥效。這類濕潤劑也可事先加在溶液成品中，例如：巴拉刈與嘉磷塞除草劑(Foy 1992)。有時也會在溶液成品中加入防腐劑，以免在儲存期間發生黴菌或細菌之生長。

(三)乳劑

乳劑已使用多年，其消耗量也是所有農藥產品之中最大的。乳劑的主成分通常是液態原體，或是低熔點、蠟狀的原體。首先將這些原體溶解在非極性的有機溶劑之中，有機溶劑包括二甲苯、碳 9-碳 10 溶劑、芳香族碳氫化合物、無臭煤油等，然後再加入界面活性劑，以幫助成品加水稀釋後能生成穩定、良好的乳液。界面活性劑的添加通常是要加入兩個以上，使得乳劑成品能在不同的天候狀況下與不同的軟硬水質下，都能生成良好的乳液。當乳劑加入水中形成乳液時，油滴的大小約在 0.1-5.0 μm 之間。

過去二十年間，因為非離子性界面活性劑的使用讓乳劑的製造技術大為進步，這個新的乳化劑的親水基是由 12 個以上的乙烷氧基聚合所構成，親油基則通常是由壬烷酚基所構成，與這個非離子性乳化劑配合使用的陰離子乳化劑則通常是十二烷基苯磺酸鈣。但是，近年發現壬烷酚乙烷氧基的非離子性乳化劑具有改變動物內分泌的可能，也會隨著排放水與地下水污染水源，所以已經逐漸改用非芳香族的烷基來取代壬烷酚基製作非離子性乳化劑。

乳化劑的含量通常是乳劑成品的 5-10%，陰離子性乳化劑與非離子性乳化劑之間沒有固定的混合比例，通常只要把整體乳化劑的 HLB(hydrophilic-lipophilic- balance，親水親油平衡值)值調整在 8-18 之間，乳劑在加水後就容易生成良好的乳液。經由乳化實驗可以得到兩種乳化劑的最佳比例，所生成的乳液應該能瞬間乳化，繼而形成穩定的乳化狀態。若有油水分離現象與油滴結合現象，也應該保持在最少的程度。

適合製成乳劑的主成分，是依照它們在有機溶劑中的溶解度而定，若溶解度不夠的話，所製成的乳劑會不符合經濟原則。有時候加入一些高極性的助溶劑可以提高主成分在有機溶劑中的溶解度，使乳劑不至於在加水稀釋時發生結晶現象。典型的乳劑配方如下：

主成分-------------------------------20-70%
乳化劑混合物 ----------------------- 5-10%
有機溶劑/助溶劑 -----兩者合加至 100%

在乳劑中的有機溶劑與乳化劑有時

可以增加藥效，這個特點是其他劑型所沒有的，有許多的有機磷與除蟲菊殺蟲劑都是因為這個特性而製成乳劑。

基於健康、安全與環境的理由，乳劑因為含有有機溶劑而逐漸被改良成其他劑型，但是也有一些主成分只適合製成乳劑的。在這個情形下，有機溶劑可以改為具有較高閃爍點的溶劑，因而降低其可燃性，同時也可使用新包裝來減少乳劑與使用者之間的接觸。

(四)可濕性粉劑

可濕性粉劑已使用多年，主成分通常為高熔點的固態原體，這些原體先經研磨機在乾燥狀態下研磨，研磨機可以使用機械式或是氣衝式。和機械式比較，氣衝式研磨比較能磨出細微的顆粒，也較適合熔點不高的原體使用。然而，兩種研磨方法都必須預防因為靜電所生出的燃源，避免粉塵爆炸。

可濕性粉劑通常含有粉末狀的界面活性劑(濕潤劑及分散劑)，和粉末狀的惰性載體。可濕性粉劑經常含有 50%以上的主成分原體，惰性載體通常為矽藻土、高嶺土或滑石粉，這類載體的主要目的是在防止主成分結塊或聚集。

可濕性粉劑的粒徑大部份小於 5 μm，所有的顆粒均需能通過 44 μm 的篩網。在理想狀態下，可濕性粉劑中的界面活性劑含量應足夠將粉末顆粒在水中分散及在葉面上濕潤，且盡量不使顆粒被雨水沖離葉面。配方中所加的濕潤劑的作用是要使原體顆粒入水時，降低水與顆粒間之界面張力，使顆粒均勻分散於水中。分散劑的功用也是要防止在水中的顆粒不會聚集結塊，而保持良好懸浮狀態以供噴灑。

可濕性粉劑配方中常使用的濕潤劑有下列幾種：sodium dodecylbenzene sulphonate、sodium lauryl sulphosuccinate、sodium dioctyl sulphosuccinate、aliphatic alcohol ethoxylates、以及 nonylphenol ethoxylates。常使用的分散劑包括：sodium lignosulphonates、以及 sodium naphthalene sulphonate formaldehyde condensates。

典型的可濕性粉劑配方(按重量的百分率)如下所顯示：

*原體主成分 ----------------------25-80%
*濕潤劑 -------------------------------1-3%
*分散劑 -------------------------------2-5%
*惰性載體/ 填充物 ------------ 到 100%

液體農藥也能被惰性載體吸附而製成可濕性粉劑，惰性載體包括高嶺土或是具有高表面積的合成矽藻土，這類原體的含量通常是被限制在 40%以下。很多除草劑和殺菌劑可製成可濕性粉劑，但是因為粉塵的問題，所以可濕性粉劑正逐漸被水分散粒劑及水懸粉劑所取代。

(五)水懸粉劑

從 1970 年開始，農藥業者即將固態原體分散、懸浮在水中製成水懸粉劑，近年來相當多的製程是利用球珠研磨的濕式研磨機，在配方中也使用界面活性劑來作為分散劑和濕潤劑。水懸粉劑有許多優點，例如固體主成分的含量可以提高，成品容易使用，對農夫及環境之安全性高，製造過程也不困難。水懸粉劑很容易加入增效劑來提升藥效。一般

而言，農夫較喜歡使用水懸粉劑而不是可濕性粉劑，因為水懸粉劑不會產生粉塵，也比較容易操作及計量。然而，水懸粉劑也有一些缺點，例如在儲存過程中容易沉澱結塊、在低溫下可能結冰而引起主成分之結塊(Tadros 1987)。

通常，水懸粉劑在製作過程中，是先利用高剪力(high shear)攪拌，使原體顆粒懸浮於含有分散劑及濕潤劑的水中，接著經由濕式球珠研磨機將顆粒磨至粒徑在 0.1-5.0 μm 的範圍內。配方中的濕潤劑與分散劑主要是幫助顆粒的濕潤和分散，而且當顆粒被磨成更小的粒子時，分散劑會吸附在原體粒子之表面使顆粒子不至於再結合而能維持在懸浮的膠體狀態。

在水懸粉劑製作過程中通常添加的濕潤劑與分散劑包括：sodium lignosulphonates、sodium naphthalene sulphonate formaldenhyde condensates、aliphatic alcohol ethoxylates、tristyryl-phenol ethoxylates and esters、以及 ethylene oxide-propylene oxide block copolymers。此外，亦有新的高分子界面活性劑可以強力地吸附在水懸粉劑的顆粒表面，可以大幅度的改進水懸粉劑的長期儲存穩定性(Health *et al*. 1984))。典型的水懸粉劑配方(依重量百分比)顯示如下：

主成分 -------------------------------20-50%
濕潤/分散劑 -------------------------- 2-5%
丙二醇 -------------------------------- 5-10%
增黏劑 ------------------------------- 0.2-2%
水 ---------------------------------- 至 100%

在研磨過程中添加增黏劑是在增加水懸粉劑的黏稠性及三度空間網狀結構，使其在長期儲存時，防止原體微粒沉澱。增黏劑通常是使用遇水會膨脹的膨潤土，也可以再加入水溶性聚合物與膨潤土搭配使用，而這些水溶性聚合物通常是纖維素的衍生物、天然樹膠或其他多醣類，例如三仙膠。這些水溶性聚合物容易滋生微生物，所以需要加入防腐劑來防止異變之產生，以維持適當的黏稠度，確保其長期儲存安定性。許多學者已經利用增黏劑與原體顆粒之間的流變學，去預測成品的長期儲存安定性，但是水懸粉劑仍需要真正地裝在正式的包裝中，進行各種溫度範圍的長期儲存測試(Tadros 1995)。

目前已經有許多固體主成分被製成水懸粉劑而採取罐裝包裝，但是基於罐裝之廢棄物問題，美國和歐洲已逐漸對水懸粉劑的罐裝包裝型式加以批評，催促業者將大部份的農藥成品改為符合環保的紙類包裝，這將會對水懸粉劑的使用產生一些不利的影響。

三、新劑型

(一)普遍趨勢

近年，因為來自政府及環保單位的壓力，業界已開始發展對環境衝擊較小之新劑型(Holden 1992)。改進的主要目標如下：包括安全的製造方式和使用方式、方便農夫使用、包裝之廢棄和再利用、減少農藥使用量、以及減少所有固體廢棄物和廢水。

因此農藥新劑型的發展趨勢如下：
(1)儘可能不使用有機溶劑或使用較安全

的溶劑或是使用水性乳液、(2)以水懸劑或水分散性粒劑取代可濕性粉劑、(3)發展複合成份的劑型、(4)在配方中加入可以提高藥效的濕潤劑、(5)以微膠囊技術和種子處理技術來掌控農藥的釋放速率和作用目標、(6)發展新劑型(片劑或是凝膠)、(7)開發增效劑以增加農藥的藥效、以及(8)降低農藥用量。

這些多方面的需求，正在藉由先進的界面活性劑技術逐漸解決問題，另外，人類對膠體化學、界面化學和流變學的深度了解也有很大的幫助(Seaman 1990)。一個理想的農藥產品應該是不含揮發性溶劑、不讓使用者暴露於危險的環境中、低用藥量、高藥效、產品的包裝不會產生太多的廢棄處理問題。而最能夠符合以上條件者，就是水分散性粒劑或是已經用水溶性薄膜所包裝的可濕性粉劑，這兩種劑型均可直接加入水中後進行噴灑，相當安全方便，成品又可用紙類包裝。因此，主要的農藥公司均積極地發展此二種劑型。然而，並非所有的主成分都可以做成這些劑型，若要兼顧環保包裝與無粉塵操作系統之要求，以水為載體的劑型即可作為新的、可被接受的劑型。這些安全劑型包括：水懸粉劑、濃懸乳劑、水基乳劑、微乳劑、微膠囊懸浮劑、以及需要特殊包裝的凝膠或發泡錠。

(二)水基乳劑

水基乳劑現今受到相當多的期望，因為它是以水為載體，不必使用有機溶劑或只用很少的有機溶劑。和乳劑比較起來，它的製造成本較低，製造、運輸與使用時較安全。然而，在製造此劑型時，必須小心選擇界面活性劑來預防成品的結塊、浮油和底層分層的情形。非離子界面活性劑和聚合物界面活性劑現在正被用來製造安定的水基乳劑，使用非離子界面活性劑時，可以結合高 HLB 值與低 HLB 值的兩種界面活性劑，使得綜合 HLB 值約在 11~16 左右，如此可得最佳的乳化狀態(Tadros 1995)。液滴的大小也是此劑型安定性的一個指標，粒徑應保持在 2 μm 以下。水基乳劑通常使用多醣體來做為增黏劑，例如：三仙膠，它可以防止油水分離，有時候也添加聚合物，例如：聚乙烯醇，聚乙烯醇的功能可以當作乳化劑、增黏劑和安定劑。

(三)濃懸乳劑(SE)

濃懸乳劑的使用越來越受歡迎，通常農民會同時將多種的農藥劑型混合噴灑，濃懸乳劑預先將不同的主成分混合在一個複方產品之中，可以確保主成分之比例正確，也事先克服不同農藥配方的相容問題。濃懸乳劑所含有的第一個主成分為固體，另一主成分為液體，此產品含有相容的三相：(1)液滴油相-分散相、(2)固體分散顆粒-分散相、及(3)水的連續相。

因此，濃懸乳劑可被認為是水懸粉劑與水基乳劑的混合體，它必須有界面活性劑和增黏劑來預防分散相的結塊及分層現象，分散劑的使用是為了在水中分散固體顆粒，原理與水懸粉劑相同，乳化劑使用的原理則與水基乳劑相同(圖 1)。因為此劑型是以水為載體而且有加多醣類來作為增黏劑，所以它必須添加防腐劑來預防增黏劑的腐敗。有時候，固體的主成分和液體的主成分會產

生非均勻相之集結，所以此產品的儲存試驗必須做得非常詳細(Seaman 1990)。

(四)微乳劑

微乳劑在熱力學上來說是穩定的，它在入水稀釋後呈現透明狀，在常溫下穩定，它的乳液粒徑小於 0.1 μm。微乳劑組成的三個成分如下：包括油滴或固體溶於有機溶液中、水、與界面活性劑。這些成分混合成單一相，裡面含有粒徑較大的膨脹的微胞，非水相的主成分和溶劑都溶解在微胞內而形成透明的微乳液。在製備微乳劑時，必須加入兩個不同類型的界面活性劑，一個是水溶性的，一個是油溶性的。水溶性的界面活性劑通常為陰離子或非離子型，需有非常高的 HLB 值，分子中的親油基需要與油相緊密結合，油溶性界面活性劑應有很低的 HLB 值，例如己醇。微乳劑的界面活性劑總含量可高達 10-30%，而在普通的乳劑中界面活性劑只佔 5% (Tadros 1995)。微乳劑通常含有相當低的主成份濃度，但可能有相當高的藥效。

(五)控制釋放劑型

雖然控制釋放劑型已經被主要的農藥公司研究了 10-20 年，但是此類產品的商業化仍然相當緩慢。控制釋放劑型比起傳統劑型有許多優點，例如：有較長的藥效、可減少對於哺乳動物之毒性、控制或減少農藥之揮發、減少對農作物之藥害、增進與其他農藥加水稀釋後之相容性、減少魚毒性、減少農藥淋洗至地下水、減少有機溶劑之使用量、與及降低用藥量。

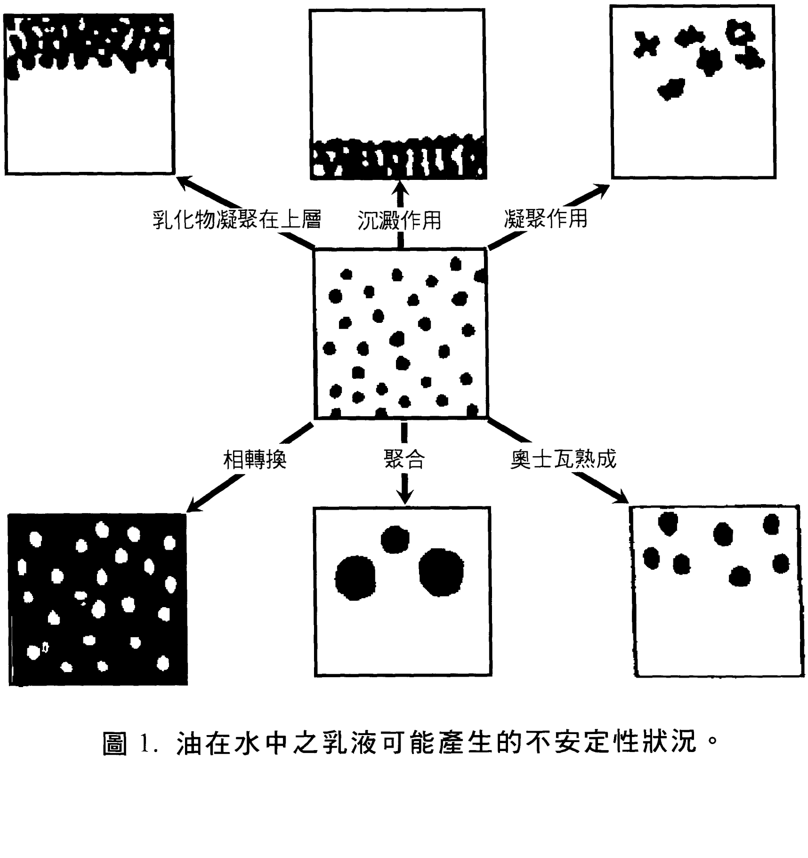

圖 1. 油在水中之乳液可能產生的不安定性狀況。

控制釋放劑型主要分成四個類別：包括(1)經過包覆的農藥粒劑、(2)與聚合物均勻混合固化之農藥、(3)與聚合物形成共價鍵之農藥、及(4)以聚合物為包覆薄膜之農藥，例如：微膠囊。

以聚合物薄膜或微膠囊包覆農藥之技術在近幾年開始流行，常用來製作微膠囊之方法是利用界面聚合原理，反應過程中主成分通常為液體或低熔點之固體。此固體可預先溶解在芳香族溶劑中形成油相溶液，一個油溶性單體如 TDI (toluene diisocyanate)異氰酸酯預先溶解在此油相溶液中，另外需製備一個含有界面活性劑與胺類的水相，然後將油相加入水相並以高剪力攪拌製出乳液，含有 10-30 μm 的油滴，同時異氰酸酯和胺類在油水之界面進行聚合反應，在每一個小油滴外圍形成聚合物薄膜(Scher 1983)。

控制主成分的釋放速率可以依下列因素而定：包括液滴的大小、聚合薄膜的厚度、交聯作用的程度或聚合物的多孔性，而微膠囊劑型中的農藥釋放速率則是由分子擴散速率的動力學決的。典型的微膠囊劑型成分如下：

主成分-------------------------------------- 10-30
乳化劑-- 1-5
聚合物-------------------------------------- 10-15
抗沉劑-- 1-3
水----------------------------------- 補足至 100

微膠囊如同水懸粉劑和水基乳劑，必須靠界面活性劑與增黏劑維持成品的安定性，已經上市的微膠囊產品之中，有些是製成除草劑來減少主成分的蒸發和減少使用有機溶劑，有些是製成殺蟲劑來減少毒性和增加藥效期間，也有些製成費洛蒙藥劑使其有效揮發濃度能維持 10-14 天以上。比起其他傳統劑型，微膠囊劑型之優點是能在長時間中持續維持最佳之主成分濃度，以增加主成分之總體藥效，這點可用圖 2 來顯示：

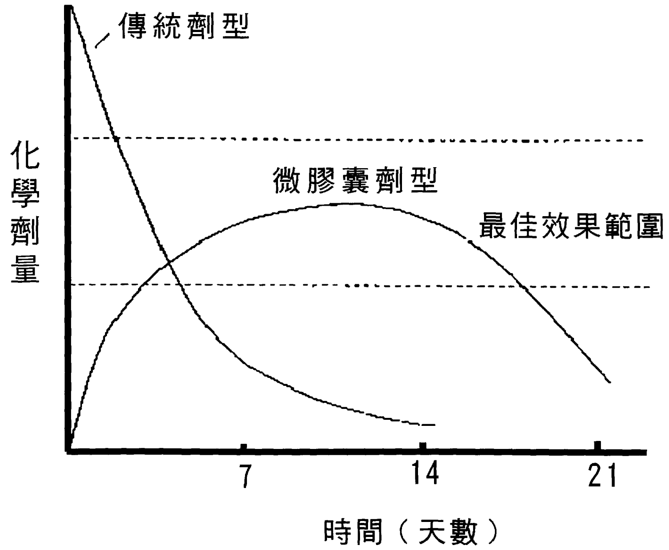

圖 2. 微膠囊劑型與其他劑型在藥物釋放濃度上之比較。

(六)水分散性粒劑(WG)

水分散性粒劑最近二十年開始被開發使用為較安全的新劑型，以替代水懸粉劑及可濕性粉劑。它特別引人注目的原因是其包裝和使用上的方便性，既沒有粉塵，產品也容易流動，當加入水中顆粒即能快速分散，而且因為是固體劑型，所以成品的包裝容易。良好的水分散性粒劑是入水後即能儘速分散，以符合水懸粉劑與可濕性粉劑分散性良好的性能。製造水分散性粒劑的工業技術比較複雜，有幾種不同的方法可以製造水分散性粒劑，前提是都必須使成品入水後能迅速崩解分散成細小顆粒，這方面的技術除了選擇界面活性劑與其他添加物之外，製造過程也十分重要(Capes 1980)，計有：(1)轉盤式造粒法、(2)混合式造粒法、(3)擠壓成型造粒法、(4)流體化床造粒法、及(5)噴霧乾燥造粒法等。製造方法之決定，必須依照主成分和添加物的物理化學特性，這些要素和所採用的製程將影響產品顆粒的外形、大小、粉塵量和入水分散性。

水分散性粒劑在水中分散所需的時間是非常重要的指標，它必須在不同的水溫和水質硬度中均能在兩分鐘內分散(Bell 1990)。水分散性粒劑如同水懸粉劑與可濕性粒劑，需要含有濕潤劑和分散劑，它們通常會包含水溶性鹽類做為產品入水後之崩解劑，其他添加之物質則可用具有水溶性或水分散性之填料。典型的水分散性粒劑成分如下：

主成分--50-90
濕潤劑--1-5
分散劑--5-20
崩解劑--0-15
可溶或不溶的填料 --------------- 補足至 100

在此配方中所用的濕潤劑和分散劑，亦類似可濕性粉劑和水懸粉劑中所使用的界面活性劑。

四、農藥使用的界面活性劑

(一)概述

大部分的農藥劑型需要添加界面活性劑，界面活性劑有很多主要功能:包括濕潤、分散、乳化、溶解、及增強農藥藥效等。界面活性劑可以降低分子間的表面與界面張力以濕潤顆粒，它可以吸附在顆粒的表面上，幫助顆粒懸浮在水中而不至於集結，它可將油滴乳化於水中，亦可形成微胞溶解主成份以增加主成分在水中的溶解度。某些界面活性劑本身也是增效劑，可以加在稀釋水中以增加農藥的藥效，要能夠設計良好的農藥劑型配方必須先對界面活性劑的物理化學性質有深刻的了解(Porter 1994)。

在農藥配方中通常都會包含 1-10%單一或混合的界面活性劑，農藥加水稀釋時，有時會另外加入約 0.01-0.1%的增效劑，以幫助農藥濕潤、擴展或附著在葉面上。近年來為了提高農藥的藥效，甚至都會將增效劑增加至 1-2%，因為如此可以幫助農藥穿透葉面及在植物體內流動。根據估計，農藥所需要的界面活性劑每年約需 23 萬噸，佔所有界面活性劑消耗量的 3.3% (Hewin International 1994)。界面活性劑對不同物質之間的界面具有親合性，甚至在水溶液中界面活性劑分子也會彼此互相結合，而不會以單獨的分子溶解在水中，這種性質是源自它的分子結構。界面活性劑的分子有一部份帶有親水基，另一部份帶有親油

基，最通常使用的界面活性劑例子為十二烷基苯磺酸鈉。

界面活性劑可分為以下幾種類型:(1)陰離子界面活性劑:親水基本身帶負電。(2)陽離子界面活性劑:親水基本身帶正電。(3)非離子界面活性劑:親水基本身不帶電。(4)兩性離子界面活性劑:親水基分為兩個部位，各帶有正電和負電。

多樣化的界面活性劑可供農藥劑型配方之研發所用，界面活性劑可當作濕潤劑、乳化劑、分散劑，有時也可用為消泡劑、抗凝劑和增效劑。陰離子和非離子界面活性劑常用在農藥的劑型配方，陽離子與兩性界面活性劑則比較少用，這是因為配方中其他的添加物大多為陰離子的物質，這些添加物容易與陽離子產生集結凝聚之現象。在少數特殊的狀況之下，使用陽離子界面活性劑可以有殺菌的效果，使用兩性界面活性劑則可以在較特殊的酸鹼值範圍中發揮作用。在農藥配方之中，陰離子界面活性劑之使用約佔了 50%，然而在增效劑方面，非離子界面活性劑則佔了總使用量的 75%。

(二)吸附作用與表面張力

界面活性劑容易吸附在界面上，而非存在於均勻的溶液中，在很低濃度時，界面活性劑分子會以單層的排列型式填滿、吸附在界面之間。這些界面可以是空氣-水、水-油、水-固體及固體-油之兩相的接觸面，這個吸附作用可以大量地減少界面張力。一般的界面活性劑可將空氣-水的接觸面上的界面張力從 72 降到 30~35 mN m^{-1}，有較低的表面張力，而油-水間的界面張力可以從 30 mN m^{-1} 減少到 1~5 mN m^{-1}。界面活性劑的分子結構中若含有氟或矽成份則會有最低的表面張力，但是這些界面活性劑比普通碳氫類之界面活性劑還要昂貴。

(三)微胞之形成

當界面活性劑的濃度增加到超過單層結構緊密排列也無法容納時，界面活性劑的分子就會開始本身聚集而形成微胞，這個特殊的濃度稱為臨界微胞濃度或 CMC (critical micelle concentration)。微胞就是界面活性劑的分子上的親油基彼此集結在一起以避免與水接觸，所以形成微胞時，界面活性劑分子的親油基部分朝向內部而親水基朝向外面。微胞可以有各種不同的形狀，但最通常的是圓形，這種圓形的微胞可以包含幾十甚幾百個界面活性劑分子，對有機分子具有溶解能力。表 3 中一些常用的界面活性劑的臨界微胞濃度大約在 1.2-9.2 x 10^{-3} mol dm^{-3}。

表 3. 臨界膠質粒子的濃度。

界面活性劑	CMC ($mol\ dm^{-3}$)
Sodiun dodecylbenzene sulphonate	1.2×10^{-3}
Sodium dodecyl sulphate	8.3×10^{-3}
Hexadecyltrimethylammonium bromide	9.2×10^{-3}
Dodecanol 6EO	8.7×10^{-3}
Octylphenol 6EO	2.1×10^{-3}

(四)Krafft 溫度和混亂點

在某一個特定的溫度之下，陰離子和陽離子界面活性劑會喪失它們表面的活動力和水溶性，甚至會分層，這就是

所謂的 Krafft 溫度。另一方面來說，非離子界面活性劑卻會在高溫時形成混濁現象，這是因為非離子界面活性劑的乙烷氧基與水分子的氫鍵失效的緣故，這個溫度即稱為濁點(cloud point)。所以在設計產品的配方採用界面活性劑時，應該盡量避開這兩個溫度點，配方中若有電解質存在，通常會使界面活性劑提高其 Krafft 點和降低其濁點。

(五)濕潤和接觸角

當水接觸到固體表面時形成水滴而產生一個接觸角，在濕潤度不好的表面上，水滴的接觸角大於 90 度，接觸角的大小是由三種表面張力的平衡所決定的：包括空氣-固體張力、空氣-水張力、與及水-固體張力。

界面活性劑若能降低液體-固體張力和液體-空氣張力，使其小於固體-空氣張力，則較可以讓水滴產生瞬間濕潤與擴展的現象。

(六)濕潤劑

濕潤劑的定義，就是一個物質加入某液體以後，可以降低該液體的界面張力，增加該液體在固體表面上的擴展或穿透力。液滴在固體表面上的接觸角會因而降低，當接觸角到達 0 度，即稱為完全的濕潤。濕潤劑使用在農藥配方上，有兩個主要的功能：(1)在製造水溶液與水懸粉劑的過程中，增加水對粉末濕潤的速度。(2)成品於噴灑器中用水混合時，減少可濕性粉劑的濕潤時間，增加水分散性粒劑在水中分散的速度。

界面活性劑具有雙重性質，可以降低其界面張力，界面張力降低的越多，濕潤的程度就越大，所以分子量較小的界面活性劑是較好的濕潤劑。

界面活性劑的化學結構與其濕潤特性之間的關係如次：(1)親油基較短的界面活性劑，濕潤性較好：親油基碳鏈的長度在 12 左右有最佳的濕潤性。(2)鄰位烷基的苯磺酸鹽是較好的濕潤劑，勝過對位烷基或直鏈烷基的苯磺酸鹽。(3)極性官能基(酯類、醯胺類、乙烷氧類)太多會降低濕潤性。(4)非芳香醇類的乙烷氧化合物比非芳香酸類的乙烷氧化合物濕潤性好。(5)加入長鏈醇類和非離子界面活性劑可改善陰離子界面活性劑的濕潤性。在可濕性粉劑、水懸粉劑、和水分散性粒劑中使用的濕潤劑通常在 2-10%之間。

(七)分散劑

分散劑的作用，是吸附在固體顆粒的表面上，使該顆粒在水中保持分散狀態並防止其凝聚。在製造過程中，配方內的分散劑可以幫助顆粒的分散與懸浮，在成品加水稀釋時，分散劑可以使顆粒迅速分散於水中。在可濕性粉劑、水懸粉劑與水分散性粒劑之成品中，分散劑的含量通常在 1-6%之間。

當分散劑吸附在固體顆粒表面時，它形成了一個帶電性的或具有立體阻礙的表層，防止顆粒的集結。分散劑與濕潤劑的分子結構不同，濕潤劑通常為小分子，而分散劑則為較大的分子，因為這樣可使分散劑有較多的投錨點以吸附在顆粒上，分散劑的分散力也會因為顆粒的分子極性而改變。

最常做為可濕性粉劑的分散劑是木質磺酸鈉，對水懸粉劑而言，則是萘磺

酸鈉甲醛縮合物的分散效果最好。近年來，一些新型的高分子量聚合物也被做為分散劑，它們通常有一個很長的親油基做為龍骨，加上許多乙烷氧基聚合物連在龍骨上變成梳子狀的結構，這類的分散劑可以給水懸粉劑相當好的長期安定性，這是因為親油基所構成的龍骨可以在顆粒表面上升成許多的投錨點(Knowles 1995)。

(八)乳化劑

乳化劑能夠使一個液滴穩定地存在於另一種液體中，否則，這兩種液體會分開為兩個不相容的液相。所以乳化劑是製造乳劑劑型不可或缺的界面活性劑，因為此種劑型的溶劑是非水溶性的有機溶劑，近年來的趨勢是減少使用有機溶劑，已經逐漸地製造水基乳劑來取代之。乳化劑的採用取決於主成分的分子極性、有機溶劑的種類和其他的添加物。乳劑的組成通常是大約 50%的主成分，不超過 10%的乳化劑，以及有機溶劑。適當的乳化劑可以使乳劑成品在水中立即乳化，乳化的穩定度也不會受水的溫度與水質軟硬度的影響。

最常用的配對乳化劑包含烷基酚或非芳香醇的乙烷氧聚合物與十二烷基苯磺酸鈣，經過如此配對的乳化劑的 HLB 值若保持在 8-18 之間，通常可得到良好的乳化效果。有時加入少量的乙烷氧基與丙烷氧基聚合物的界面活性劑，可以改進成品的乳化安定性。水基乳劑中的乳化劑的要求與乳劑的不同，水基乳劑的乳化劑必須緊緊地吸附在油滴表面上以維持長期的乳化安定性，所以必須使用更高的分子量和聚合物的界面活性劑。

(九)溶解力

當某些界面活性劑的濃度超過臨界微胞濃度以後，所生成的微胞能夠產生溶解能力，即可認定為溶解劑。它是將非水溶性的物質溶解在微胞內部的親油基部位，此時的外觀與一般水溶液完全相同，能被微胞溶解的非水溶性物質的量，隨著微胞的尺寸變大而增加。非離子界面活性劑的溶解能力通常比陰離子界面活性劑較高。

上述之溶解現象和微乳液之間的差異性仍不太清楚，有些研究報告認為微乳液就是界面活性劑濃度超過 30% 時形成的膨脹微胞所造成，若加入第二種界面活性劑，例如辛醇，也許會加大微胞的尺寸而造成溶解現象。主成分被微胞溶解後會不會產生結晶，則需要做長期儲存的安定性試驗後才能確認。通常做為溶解劑的非離子界面活性劑包括：山梨醣單油酸酯、聚乙烷氧基山梨醣單油酸酯、及甲基油酸酯。

(十)藥效之增加

界面活性劑與礦物油或蔬菜油混合後，可被做為增效助劑，隨著農藥加入噴霧器水中，經噴灑後可以改進主成分的藥效，這種施用農藥的方法有增加的趨勢。增效劑也可以直接加入農藥成品中，農民只要使用一罐成品，就可以解決相關的毒性、藥效、安全和環境問題。增效劑通常是非離子性界面活性劑，例如：烷酚基乙烷氧類、線性乙烷氧基脂肪酸酯、及乙烷氧基脂肪酸。

(十一)傳統的界面活性劑

可濕性粉劑的配方通常包含一個濕潤劑，例如十二烷基硫酸鈉或者琥珀酸基硫酸鈉，而可濕性粉劑也會包含一個分散劑，最常使用的分散劑是木質磺酸鈉。另一個受歡迎的分散劑是萘磺酸鈉甲醛濃縮化合物，這兩個陰離子性分散劑也可以用來製備水懸粉劑。他們有時會與非離子界面活性劑配合使用，例如：烷酚基乙烷氧化物或長鏈醇基乙烷氧化物。

增加乙烷氧基單位的數量可以增加界面活性劑的親水性，降低它的親油性，如果改變親油基或親水基的質量，則 HLB 值可以改變，同時也改變該分子的表面活性和溶解度。例如，增加乙烷氧基鏈的長度可以提高界面活性劑的濁點，並且防止成品在高溫儲存時產生結塊。

另一個在水懸粉劑中常用的界面活性劑，是以聚丙烷氧化物作為親油基和聚乙烷氧化物作為親水基。這些被稱為 ABA 型式，A 是聚乙烷氧基和 B 是聚丙烷氧基，藉著改變 A/B 比率或 A 和 B 的分子重量，可以演變出許多種不同性質的界面活性劑。乙烷氧基的單位數可以從二到數百的範圍，聚丙烷氧基的單位數則是從 12 到數百的範圍。

非離子界面活性劑的優點之一，就是可以改變乙烷氧基的單位數來修飾它的性質，因而決定它的 HLB。在 HLB1-4 範圍間的界面活性劑在室溫下很可能是不溶於水，在 HLB4-7 範圍間的產品則易生成不穩定的分散相，在 HLB7-9 範圍間的成品會產生穩定但不透明的分散相，在 HLB10-13 範圍內的產品會生成模糊的溶液，在 13-20 範圍的產品則可生成澄清的溶液。HLB 值 2-7 內的非離子界面活性劑是被用來製造水在油中的乳液(W/O)，而 HLB 範圍在 7-18 的產品則可以形成良好的油在水中的乳液(O/W)。濕潤、起泡和消泡的特性也是因 HLB 值而變，乙烷氧基的單位數通常在 4-50 個單位內，而最常用的壬酚乙烷氧化合物是含有 8-20 個乙烷氧基單位。

長鏈醇基與乙烷氧基的化合物也可以藉由改變乙烷氧基的單位數來調整性質，通常長鏈醇基是含有 C13-C15 的線性的合成非芳香族的醇類，如前所說，醇基乙烷氧化物現在比壬酚乙烷氧化物要受歡迎，這是因為前者對環境的安全性較高。

(十二)近代界面活性劑的發展

近代人們嘗試著去量身訂製界面活性劑與增效劑以符合特殊的需求，例如對水懸粉或水乳液而言，界面活性劑必須提供更好的表面吸附性質，以達到長期儲存安定性的要求。傳統的界面活性劑分子量大約為 1,000-2,000，一般說來它無法完全覆蓋在顆粒表面，因此容易脫附而使顆粒聚集，成品在儲存中會產生黏度增加及結塊情形。

為了要改善劑型成品的長期儲存安定性，人們研發出分子量 20,000-30,000 的聚合物界面活性劑，新一代的產品具有親油基的龍骨，這種結構具有許多的投錨點，可以牢固地吸附在顆粒的表面，這種聚合物比起一般傳統的界面活性劑有十倍以上的吸附能力，也比較不會脫附。因此聚合物界面活性劑會有更好的儲存安定性，既可提高主成分含

量，又不會增加黏稠度(Knowles 1995)。此類界面活性劑最好的例子之一，為具有親油性的聚甲基丙烯酯-甲基丙烯酸化合物為龍骨，親水基的聚乙烷氧基為齒端的產品。

另一例子是含有矽或氟元素的界面活性劑，它的表面張力可以低到 15-20 mN m^{-1}，而一般傳統的界面活性劑則是 30-40 mN m^{-1}。未來的界面活性劑發展趨勢，除了注意環境安全以外，也必須要求完全的生物分解性，且降低對哺乳類與魚類之毒性。以糖類或烷基聚醣作為基礎的非離子界面活性劑，可以取代烷酚基乙烷氧化物或其它合成的界面活性劑，這個新型的非離子性之界面活性劑對環境較安全。

五、農藥配方使用的其他添加物

(一)載體和稀釋劑

農藥用的載體或稀釋劑是指一些鈍性材料與主成分混合，使主成分能達到它應有的濃度，產品能夠安全方便地入水稀釋後噴灑。載體通常是高吸附性的鈍性材料，而稀釋劑則是低吸附性的鈍性材料。載體與稀釋劑通常是應用在下列劑型：包括粉劑、可濕性粉劑、粒劑、水分散性粒劑。這些鈍性材料會影響劑型的穩定性及藥效。載體和稀釋劑必須具有下列特性：包括與主成分相容、具有吸附性、可自由流動、有適當的假密度 (bulk density，顆粒或粉末密度之量度)、可分散於水中(但粉劑與粒劑除外)。

載體或稀釋劑最重要的特性是其吸附性，因載體的基本目的是在大範圍農田內均勻地散播主成分，因此最好有細微的顆粒尺寸與集中的粒徑分布範圍。此物質的假密度和下列的事項相關：包括主成分的分布範圍、主成分被風吹散之程度、主成分穿透葉面的程度、主成分在水中沉降的程度、與及劑型產品之使用方便性。主成分與載體或稀釋劑的共容性也很重要，載體及稀釋劑的表面若具有酸性、鹼性、或催化性的物質，極易造成主成分在高溫與長期儲存時的化學安定性不佳，此時可以加一些安定劑，例如：二醇類與其醚類、環己醇類或長鏈的醇類。

(二)溶劑

有機溶劑通常使用於乳劑、ULV (ultra low volume)和粒劑劑型，乳劑及 ULV 劑型包含超過 50%之溶劑而粒劑包含的溶劑則不超過 10%。雖然現在使用有機溶劑的比率逐漸下降，但乳劑依然是用量最大的農藥劑型。

當主成分有非常高的溶解度時，使用有機溶劑是最方便的。理想的有機溶劑應有的性質包括：對主成分有良好的溶解力、對農作物低藥害、不和主成分或乳化劑產生化學作用、對人體具低毒性且不刺激皮膚、低可燃性、易包裝、廉價而易取得。

沒有一種溶劑具有上述所有的之性質，因此需要找出折衷的辦法，有時也使用混合溶劑。第一類的有機溶劑是非芳香族的石蠟烴，例如煤油、石蠟油，這些油類具有不溶於水、低溶解力、低毒性與低藥害等特點。第二類由芳香族烴構成，例如：二甲苯，由於二甲苯的閃火點較低，所以常用 C_9 和 C_{10} 所

構成的較高分子量芳香族烴代替，這些溶劑和非芳香族溶劑比較起來，對主成分有較佳的溶解力，也能使乳液更安定，但也具有較嚴重的藥害及可能增加主成分之急毒性。氯化烴類因可燃性較低，所以也常被使用，它們具有較佳溶解力但較難乳化，所以此類溶劑可當作助溶劑，以防止乳劑在加水乳化時主成分在水中結晶。某些酮類溶劑可以應用於乳劑，因為它們具有相當好的溶解力，但缺點是高極性、高反應活性及微溶於水，此類溶劑最常用到的有：環己酮、甲基環己酮、isophorone、甲基苯基酮、NMP (N-methyl pyrrolidone)等。

醇類是一種高極性的溶劑，常用作助溶劑來增加溶解力和乳化穩定度。分子量較小的醇類閃火點較低，分子量較高的醇類則具有高藥害，例如：辛醇、壬醇，一般用於乳劑的醇類有：丁醇、壬醇、苯基甲醇、四氫呋喃甲醇等。

醚類是一種具有高極性及低藥害的助溶劑，常用的醚類包括二甘醇、丙二醇及二乙基氧化醇。

乳劑的使用很方便，因為有機溶劑可以幫助主成分被植物吸收與轉運的緣故，所以藥效也較高，但是有些溶劑也會對農作物造成藥害。表 4 列出有機溶劑對常見農作物的藥害狀況。

(三)抗沉劑

增稠劑或膠凝劑均可做為抗沉劑，主要應用於水懸粉劑、水基乳劑、濃懸乳劑等，來調整液體的流動性質，並防止液滴或微粒沉澱。因此這些以水為載體的劑型產品必須包含一些抗沉劑，才能保有長期儲存安定性，而且在加水稀釋時又能自由流動且分散。增稠劑、膠凝劑或是抗沉劑可以分為兩大類，一類是非水溶性的粉末，另一類是水溶性的聚合物。

如果在水懸粉劑之中使用黏土或矽藻土做為增稠劑，可以建立固體顆粒在水中的三度空間網狀結構，黏土的用量約 3%以下，矽藻土的用量在 1%以下，這些物質之敘述如下：

(1) 具膨脹性的黏土：蒙脫土、膨潤土、鎂鋁矽酸鹽。
(2) 不具膨脹性的黏土：凹凸棒黏土。
(3) 矽藻土：煙性矽藻土。

(四)水溶性聚合物

水溶性多醣體聚合物常用作增稠劑或凝膠劑，這些多醣體通常是由天然種子、海草萃取得到，或者是人工合成的纖維素衍生物：瓜爾豆膠、刺塊豆膠、褐藻膠、甲基纖維素、甲氧基纖維素鈉鹽、乙氧基纖維素。

表 4. 溶劑具有植物毒性之程度。

溶劑	植物毒性程度[x]	
	5%乳化	0.5%乳化
Benzyl alcohol	3.0	0.2
Butanol	0	0
Cyclohexanone	0	0
Diethoxol	1.0	0.4
Isophorone	1.1	0
Kerosene	1.8	0.2
Mineral oil	2.1	0
1,1,1,-trichloroethane	1.7	0
Xylene	2.6	0.5

[x] 程度: 0=無藥害; 1=輕微藥害; 2=中度藥害; 3=重度藥害; 4=植物死亡。

其他類型的抗沉劑是澱粉、聚丙烯酯、聚乙烯醇及聚氧乙烷等。多數增稠劑與電解質不易相容，且會受到酸鹼值、溫度或其它添加物的影響，如：界面活性劑。1970 年代早期，一種新式的多醣類經由微生物發酵的產程再加上人工合成而得，此產品具有相當長的支鏈，分子量約為 200 萬，命名為三仙膠。三仙膠可溶於水中，且在濃度很低時即具有相當高的可塑性流體性質，三仙膠具有相當穩定的黏度，幾乎不受溫度及酸鹼值的影響，現在已經是水懸粉劑與水基乳劑最常用的增稠劑。它在劑型中單獨使用時，不超過 0.5%，或是可以和黏土或矽藻土混合使用以達到加成性的交聯作用(cross-linking)，此時它的用量則不超過 0.2%。當三仙膠與黏土或矽藻土形成交聯作用時，所產生的凝膠狀態具有高黏稠度，可以防止在水中的固體顆粒因為重力的影響而沉降。

同時使用非水溶性黏土與水溶性高分子來做增稠劑，可以得到加成效果包括高剪切力的懸浮液而容易自罐中倒出、入水時有較佳分散性、較不受溫度影響及長期儲存安定性 (尤其是在高溫下)。

(五)防腐劑

微生物經由許多管道進入農藥產品當中，然後使農藥產品腐敗。進入的原因如不清潔的工廠與設備、已受污染的原料和水暴露於空氣中。為了生長與擴展，微生物需要營養源，多數的農藥成品並不含有細菌的營養源，所以不易受到微生物之分解。實際上，某些殺菌劑本身即能做為防腐劑以防止真菌孢子的生長。然而，為了要達到提高農藥生物活性及維持長久儲藏期，通常需要添加防腐劑以防止細菌污染而破壞了農藥產品。界面活性劑和多醣類的增稠劑有時會成為微生物的營養源，所以需要防腐劑的保護。

固體劑型如粉劑、可濕性粉劑、粒劑，以及液體劑型如乳劑，並沒有足夠的水分提供微生物的生長，因此這些劑型不會被微生物分解，故不需要添加防腐劑。以水為載體的劑型例如水溶液、水懸粉劑以及水基乳劑特別容易遭受微生物的侵襲而最需要加防腐劑。在未來，防腐劑的使用會日趨增加，因為農藥劑型漸漸朝向安全劑型，以水為載體的劑型和容易被生物分解的添加劑成為研發的重點。假如以水為載體的劑型沒有加入防腐劑，則農藥成品可能發生的問題如下：產生氣體、產生腐壞氣味、顏色改變、酸鹼值改變、黏度改變、分層、沉澱。要維持農藥成品的品質與長期儲存安定性，以上的問題是需要避免的。

一旦進入成品之中，活躍的微生物可能會快速生長，本來僅是少數的微生物可能會成為主要的多數，成長的速度取決於配方添加物的性質，還有其他的因素例如酸鹼值、溫度、氧氣及濃度。微生物最喜歡的生長環境為中性酸鹼值及 15-40 之溫度，但有一些微生物也可以在酸鹼值 4 到 9 之間以及溫度在 7-60 之間生長。

微生物要生長必須有適當的碳源，例如多醣類增黏劑，有些微生物會分泌酵素破壞聚合物分子成為小分子的碳源。這些酵素就算微生物已被消滅，也

可以繼續存在，所以工廠生產農藥時，應該採取正確措施以防止微生物與酵素污染產品。無論如何，為了要使成品有長久的儲藏安定性，還是必須要添加適量的防腐劑。

以水為載體的劑型和殺螺、滅鼠藥所用的餌劑或粒劑，特別需要添加防腐劑。防腐劑的基本要求是殺菌範圍廣泛、在低用量濃度時也能發揮功效。多年來含有甲醛的福馬林(40%水溶液)是常用的防腐劑，但是因為甲醛的致癌性的關係，這種藥劑的使用大幅地減少。四級胺所做成的陽離子界面活性劑也可用來做為殺菌防腐劑，例如：16 烷基 3 甲基溴化胺或 16 烷基嘧啶基氯鹽。

然而，許多農藥配方中含有陰離子界面活性劑或陰離子多醣類增稠劑，都會與陽離子界面活性劑起化學作用，而使成品不安定，這些以水為載體的劑型就應該使用下列的防腐劑：包括丙酸和其鈉鹽、山梨醇酸和其鈉鹽或鉀鹽、安息香酸和其鈉鹽、對位氫氧基安息香酸和其鈉鹽及對位氫氧基安息香酸甲基酯。這些防腐劑在使用上相當安全，有的甚至可做為食品級的防腐劑(Smith 1991)。在長期儲存後，可能這些殺菌劑會失效，這是因為非離子界面活性劑所形成的微胞將殺菌劑包住，使其無法達到它的功能(Lehmann 1998)。

近年來，又研發出新的防腐劑，這些防腐劑的殺菌範圍廣泛，適用的酸鹼值範圍較大，而且不會被界面活性劑的微胞所包圍。一個最受歡迎的新殺菌劑是 1,2-benzisothiazalin-3-one (BIT)，這個藥劑可以與大部份的陰離子和非離子界面活性劑相容，也可以和多醣類與黏土類的抗沉劑相容，因此很適用於水懸粉劑與水基乳劑中。它通常是溶解在丙二醇溶液中，在劑型中的添加量大約為0.03-0.06%之間。BIT 具有長期的儲存安定性，它的使用程度隨著人們對殺菌劑的進一步了解而增加(Knowles 1995)。

在製備水懸粉劑和水基乳劑時所要用到的多醣類增稠劑，有時必須預先製備其儲存液後再加入農藥劑型中，例如三仙膠在乾燥狀態中是安定的，但當製成水溶液後就需要立刻添加防腐劑，否則容易腐壞而使成品的黏度降低。這樣的步驟可以使增稠劑的儲存液保存 24 小時以上而不會腐壞。

施用於土壤中的殺螺餌劑和滅鼠粒劑都是特別的例子，這些劑型長期在土壤中容易受到微生物的侵襲，添加防腐劑可以抑制黴菌的生長。然而，防腐劑的味道卻可能使得螺與鼠類不願意接近這些餌劑。

(六)抗凍劑

抗凍劑是專門添加在以水為載體的劑型，主要是水懸粉劑，可使凝固點降至零度以下，通常達到-5℃～-10℃。例如乙二醇或丙二醇可當作抗凍劑使用，使用量約 5~ 10%。在少數的劑型中，某些主成份不易溶解在二醇類中，可改用尿素做為抗凍劑。有些國家比較喜歡使用丙二醇，而不用乙二醇，因為乙二醇可能轉變成草酸，此物質有致癌的可能。

(七)消泡劑

界面活性劑可以降低兩個界面之間的表面張力，但是含水的劑型在製造過程中也會因為界面活性劑的關係產生起

泡的狀況，為了要降低起泡的狀況，在農藥製造的過程中就必須要添加消泡劑。

消泡劑有兩種類型：包括矽化物和非矽化物。矽化物通常使用在二甲基聚矽氧烷的水乳液劑型，非矽化物的消泡劑通常包含非水溶性的液體，例如：辛醇、壬醇，矽藻土也可用為消泡劑。這兩類消泡劑的功能是在空氣與水的界面上取代界面活性劑而消除泡沫，這種特性有時會使水懸粉劑產生結塊的問題，所以消泡劑在劑型中的添加量應盡量維持最低量，一般不超過 0.2%。

(八)抗結塊劑

抗結塊劑是用在粉劑或粒劑之劑型當中，以預防產品在靜置後發生結塊現象，使用量為 2%以下。抗結塊劑也可以在製造過程中添加，以改善粉末的流動性，最常用的抗結塊劑是顆粒很細的矽藻土。

六、結語

欲使農藥的劑型配方製備成功，界面活性劑的適當使用十分重要，界面活性劑使得親油性的農藥原體能夠在水中乳化、分散或懸浮，因而可以均勻地噴灑到植物的表面，達到保護農作物的效果。殺蟲劑、殺菌劑的界面活性劑是盡量讓農藥主成分停留在植物表面，達到防治蟲病害。而除草劑的界面活性劑則是注重在協助主成分穿透葉面而進入植物體內，達到其效果。為了要加強除草劑的穿透葉面的能力，增效劑的使用也是一個重要的新趨勢。另外，若配合除草劑複成分的配合使用，使兩個主成分發生增效作用，更可讓除草劑發揮其最大藥效。

七、參考文獻

Van Valkenburg, W. ed. 1973. Pesticide Formulations. Marcel Dekker, New York.

Chow, P.N.P., A.M. Hinshalwood and E. Simundsson. eds. 1989. Adjuvant and Agrochemicals. Vols 1 and 2. CRC Press, Boca Raton, FL.

Foy, C.L. ed. 1992. Adjuvants for Agrochemicals. CRC Press, Boca Raton, FL.

Tadros, T.F. ed. 1987. Solid/Liquid Dispersions. Academic Press, London.

Health, D., R.D. Knott, D.A. Knowles and T.F. Tadros. 1984. Stabilization of Aqueous Pesticidal Suspensions by Graft Copolymers. p.11-28. *In*: Advances in in Pesticide Formulation Technology. H.B. Scher, ed. ACS Series, 254, American Chemical Society. Washington, DC.

Tadros, T.F. 1995. Surfactants in Agrochemicals. *In*: Surfactant Science Series, No.54. Marcel Dekker, New York.

Holden, W.T.C. 1992. Future Formulation Trend - the Likely Impact of Regulatory and Legislative Pressures. p. 313-20. *In*: Brighton Crop Protection Conference. Vol. 1, BCPC, Brighton.

Seaman, D. 1990. Trends in the Formulation of Pesticides – an Overview. J. Pesticide Sci. 29:437-49.

Tadros, T.F. 1988. The Development of

Suspoemulsion Formulations for Agrochemicals. p.271-83. *In*: Proceedings of the 2nd World Surfactants Congress. Section D. ASPA, Paris.

Scher, H.B. 1983. Human Welfare and the Environment. p.295-300. *In*: IUPAC Pesticide Chemistry. J. Miyamote and P.C. Kearney, eds. Pergamon Press, Oxford.

Capes, C.E. 1980. Particle Size Enlargement. Vol. 1. Elsevier, Amsterdam.

Bell, G. 1990. The Structure/Physical Property Relationships of a Model Water Dispersible Granule. J. Pesticide Sci. 29:467-73.

Porter, M.R. 1994. Handbook of Surfactants. 2nd ed. Blackie, Glasgow.

Hewin International. 1994. Reports on Agricultural Surfactants and Related Materials. Vols I and II. Hewin International, Amsterdam.

Knowles, D.A. 1995. Trends in the Use of Surfactants for Pesticide Formulations. Pesticide Outlook, Royal Soc. Chem. 6(3):31-4.

Smith, J. ed. 1991. Food Preservatives. Blackie, Glasgow.

Lehmann, R.H. 1998. Synergisms in Disinfectant Formulations. p.82-7. *In*: Industrial Biocides. K.R. Payne, ed. Published for SCI by John Wiley, London,

Knowles, D.A. 1995. Preservation of Agrochemicals. p.140-145. *In*: Preservation of Surfactant Formulations. F.F. Morpeth, ed. Blackie, Glasgow.